

**GLASS-COATED PRODUCT HAVING ANTIMICROBIAL PROPERTY AND METHOD FOR APPLYING GLASS COATING HAVING ANTIMICROBIAL PROPERTY**

**Publication number:** JP8217492

**Publication date:** 1996-08-27

**Inventor:** MAESETO TOMOHARU; SATO YASUO

**Applicant:** SHINKO PANTEC CO LTD

**Classification:**

**- international:** C03C8/14; A01N25/34; A01N59/16; C03C21/00; C23C24/00; C23D13/00; C03C8/00; A01N25/34; A01N59/16; C03C21/00; C23C24/00; C23D13/00; (IPC1-7): C03C8/14; A01N25/34; A01N59/16

**- european:** C03C21/00B4; C03C21/00E

**Application number:** JP19950020635 19950208

**Priority number(s):** JP19950020635 19950208

**Report a data error here**

**Abstract of JP8217492**

**PURPOSE:** To obtain a glass-coated product having high antimicrobial property and capable of readily executing by adding a metal ion having antimicrobial property in a specific manner to a glass-coated layer formed on a substrate. **CONSTITUTION:** This glass-coated product contains a metal ion having antimicrobial property and replaced and diffused by ion exchange with an ion in the glass coating layer in a concentration of 5-15wt.% in the neighborhood of the surface of glass coating layer in the glass coating layer formed on a substrate. The execution of glass coating of the product is carried out by applying a coating agent obtained by adding a metal salt and fine powder having antimicrobial property to a solvent and mixing and compounding the metal salt and the fine powder with the solvent to the surface of the glass coating layer formed on the substrate and drying the coating agent after the application, further, heating the material at around or above glass transition point after drying, including the metal ion from the metal salt in the neighborhood of the surface of the glass coating layer and then removing the coating agent.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-217492

(43)公開日 平成8年(1996)8月27日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 8/14			C 0 3 C 8/14	
A 0 1 N 25/34			A 0 1 N 25/34	Z
59/16			59/16	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平7-20635	(71)出願人	000192590 神鋼パンテツク株式会社 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目4番78号
(22)出願日	平成7年(1995)2月8日	(72)発明者	前背戸 智晴 神戸市須磨区南落合1-13-7
		(72)発明者	佐藤 保夫 神戸市垂水区向陽2丁目3-2-406号
		(74)代理人	弁理士 藤本 昇

(54)【発明の名称】 抗菌性を有するガラス被覆製品及び抗菌性を有するガラス被覆の施工方法

(57)【要約】

【目的】 高い抗菌性を具備し、且つ施工が容易であるガラス被覆製品を提供することを目的とするものである。

【構成】 基材に形成されたガラス被覆層に、該ガラス被覆層中のイオンとのイオン交換による置換及び拡散された抗菌性を有する金属イオンがガラス被覆層表面付近において5乃至15%の濃度で含有されてなることを構成上の要旨とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材に形成されたガラス被覆層に、該ガラス被覆層中のイオンとのイオン交換による置換及び拡散された抗菌性を有する金属イオンがガラス被覆層表面付近において5乃至15%の濃度で含有されてなることを特徴とする抗菌性を有するガラス被覆製品。

【請求項2】 前記金属イオンが銀イオンである請求項1に記載のガラス被覆製品。

【請求項3】 基材に形成されたガラス被覆層の表面に、抗菌性を有する金属塩及び微粉末を溶媒に加え混合調合した塗布剤を塗布し、塗布後に該塗布剤を乾燥させ、さらに、乾燥後にガラスの転移点付近以上の温度で加熱しガラス被覆層の表面付近に金属塩からの金属イオンを含有させた後に、塗布剤を除去することを特徴とする抗菌性を有するガラス被覆の施工方法。

【請求項4】 前記微粉末がアエロジルである請求項3に記載の抗菌性を有するガラス被覆の施工方法。

【請求項5】 前記ガラス被覆層表面に5乃至15%以上の金属イオンを含有させる請求項3又は請求項4に記載の抗菌性を有するガラス被覆の施工方法。

【請求項6】 前記金属イオンが銀イオンである請求項3乃至請求項5のいずれかに記載の抗菌性を有するガラス被覆の施工方法。

【請求項7】 前記塗布剤に分散剤が含まれている請求項3乃至請求項6のいずれかに記載の抗菌性を有するガラス被覆の施工方法。

【請求項8】 前記塗布剤にイオン交換助剤が含まれている請求項3乃至請求項7のいずれかに記載の抗菌性を有するガラス被覆の施工方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、抗菌性を有するガラス被覆製品及び抗菌性を有するガラス被覆の施工方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 金属製等の基材の表面にガラスを融着し被覆するグラスライニングやほうろう等のガラス被覆製品は、耐蝕性が要求される化学工業機器や、表面の美的処理を要求される建材や日用品等に広く使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような化学工業機器、特に食品や医薬品用の機器や、建材や日用品の場合には、ガラス被覆層の表面に藻や細菌の発生を防止できる抗菌性があれば、さらに利用性が高まる。そこで、ガラス被覆層の表面に、従来から抗菌性を有することが知られている金属イオン、例えば銀、銅イオンを含有させることが考えられる。

【0004】 従来、ガラスに金属イオンを含有させる方法としては、ガラスを熔融時に銀等の金属を上釉として

使用してタイルやほうろう製品を製造する方法があるが、このような方法の場合には、ガラスに含有される銀の濃度が低く、抗菌効果が十分ではないという問題が生じていた。

【0005】 また、工業機器等の大型な製品や、複雑な形状の製品に施工されたガラス被覆層表面に金属イオンを含有させることは困難で、生産コストがかかりすぎるという問題点もあった。

【0006】 さらに、ガラス被覆層表面に均一に金属イオンを含有させなければ、抗菌性にムラが生じてしまい、部分的に細菌が付いたり、藻が発生したりするおそれがあるため、食品や医薬品用の機器には不適であった。

【0007】 本発明は、このような問題点を解決するためになされたもので、高い抗菌性を具備し、且つ施工が容易であるガラス被覆製品を提供することを課題とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、このような課題を解決するためになされたもので、ガラス被覆製品と、ガラス被覆の施工方法としてなされたもので、ガラス被覆製品としての特徴は、基材に形成されたガラス被覆層に、該ガラス被覆層中のイオンとのイオン交換による置換及び拡散された抗菌性を有する金属イオンがガラス被覆層表面付近において5乃至15%の濃度で含有されてなることにある。

【0009】 また、ガラス被覆の施工方法としての特徴は、基材に形成されたガラス被覆層の表面に、抗菌性を有する金属塩及び微粉末を溶媒に加え混合調合した塗布剤を塗布し、塗布後に該塗布剤を乾燥させ、さらに、乾燥後にガラスの転移点付近以上の温度で加熱しガラス被覆層の表面付近に金属塩からの金属イオンを含有させた後に、塗布剤を除去することにある。

## 【0010】

【作用】 ガラス被覆層表面に、ガラス被覆層中に含まれるアルカリイオンと置換可能な抗菌性を有する金属塩を含有する塗布剤を塗布し、焼成処理時に該金属塩から生成された金属イオンのイオン交換によるアルカリイオンとの置換及び拡散によって、ガラス被覆層表面に金属イオンを含有させるため、容易にガラス被覆層表面に均一且つ高濃度で抗菌性を有する金属イオンを含有させることができる。

【0011】 また、前記塗布剤中にアエロジル等の微粉末を含んでいるため、該塗布剤を乾燥させた時に乾燥皮膜の強度が高くなり、部分的に塗布剤が剥がれ落ちたりして、結果的に金属イオンの置換が不均一になることが防止でき、さらに、剥がれ落ちた塗布剤の塗り直し等の作業の必要がなく作業効率が高まる。

【0012】 また、塗布剤に分散剤を含有させた場合には、塗布剤の塗布時に液体成分と固形成分が分離沈殿す

10

20

30

40

50

ることがなく塗布し易く、塗布作業も迅速に行うことができる。

【0013】さらに、塗布剤にイオン交換助剤が含まれている場合には、イオン交換が促進されるため、一層有効に金属イオンをガラス被覆層表面に含有させることができる。

【0014】また、ガラス被覆層表面に5乃至15%の濃度の金属イオンを含有させた場合には、高い抗菌性を有するガラス被覆製品を形成することができる。

【0015】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。まず、ステンレス等の基材、例えば内部に食品や薬品等を収納するステンレス製容器の内面側等にガラス被覆層を施工する方法から説明する。

【0016】まず、該基材とガラス被覆層の結合を強固にするための下引きガラス層を形成する。該下引きガラス層は、下引きガラス層用のガラス粉末を基材表面にスプレー等によって塗布してから、約850°Cの炉内で焼成することによって形成する。

【0017】次に、下引きガラス層の上面に上引きガラス層を形成する。該上引きガラス層もガラス粉末をスプレー等によって塗布してから約650°Cの炉内で焼成することを2〜3回繰り返すことによって所定の厚みを有するガラス層を形成する。

【0018】このように形成された下引きガラス層及び上引きガラス層からなるガラス被覆層に金属イオンを含有させる。

【0019】まず、ペースト状の塗布剤をガラス被覆層表面に塗布する。該塗布剤は、溶媒としての純水に金属塩としての銀の硫化物又は銀の塩化物を混合し、イオン交換助剤としての酸化クロム、分散剤としての活性アルミナ、水酸化ジルコニウム、酸化ジルコニウム、及び酸化珪素のサブミクロン微粒子であるアエロジルを適当な割合、本実施例においては純水100に対して、金属塩としての硫化銀30、酸化ジルコニウム60、アエロジル0.5、酸化クロム0.5（すべて重量比）で配合し、ペースト状に形成したものである。

【0020】純水を塗布剤に使用するのは、不純物が混入した場合には、イオン交換が均一に行われないため、これを防止するためである。

【0021】また、塗布時には前記分散剤の作用で、塗布剤中の固形分が沈殿して塗布しにくいということがなく、速やかに塗布作業を進めることができる。

【0022】このようなペースト状の塗布剤をガラス被覆層表面に塗布した後に、該塗布剤を乾燥させる。

【0023】この乾燥後には、上記のように微粉末としてのアエロジルが混合されているため、塗布剤の乾燥強度が高まり、塗布剤がひび割れて剥がれ落ちること等がなく、従って塗布剤を塗布しなおす作業が不要である。

【0024】塗布剤の乾燥後、次に、ガラス被覆層のガ

ラス成分のガラス転移温度よりやや高めの温度、本実施例の場合には、ガラス転移温度が約420°Cであるため、約430乃至470°Cの温度で1乃至2時間熱処理を行う。

【0025】この温度より高い温度で熱処理を行った場合には、ガラス被覆層が軟化して塗布剤がガラス層中に入り込むおそれがあり、またこの温度より低い温度で熱処理を行った場合には、イオン交換によるイオンの置換が起きにくいと、上記の範囲内の温度で熱処理を行うことが好ましい。

【0026】熱処理によって塗布剤中の硫化銀からの銀イオンが、ガラス被覆層表面からある一定の厚さまで、ガラス被覆層中のアルカリイオンと置換される。

【0027】この熱処理時間を調整することによって、ガラス被覆層中へ置換される銀イオンの量を5乃至15%程度に調節することができるが、特に、10%以上の高い濃度の金属イオンがガラス被覆層表面付近に含有されていることが望ましい。本実施例の場合にはガラス被覆層表面付近において約10%以上の金属イオンを含有させることができ、厚さ300 μmの程度まで銀イオンを含有させることができる。

【0028】さらに、熱処理後、さらに冷却した後に塗布剤を水洗してガラス被覆層表面から完全に除去する。洗浄後にはガラス被覆層に置換された銀イオン以外の塗布剤はすべて除去され、ガラス被覆層表面に不要な塗布剤等が残余することはない。

【0029】次に、上記のように銀イオンを含有させた抗菌性を有するガラス被覆製品の抗菌性について以下の実験結果を示す。

#### 【0030】実験結果1

熱膨張係数が $100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であるソーダライムガラスを軟鋼にグラスライニングした後、上記のペースト状塗布剤をスプレーで塗布し、乾燥後530°Cにて2時間熱処理をした。冷却後、水洗して残存塗布剤を除去し、金属露出部分を樹脂コーティングしたもので抗菌試験を行った。

【0031】試験菌として、大腸菌としてエシェリシアコリ(Escherichia coli)、黄色ブドウ球菌としてステフィロコクス アウレウス(Staphylococcus aureus)、真菌としてカンジタ アルビカンス(Candida albicans)を使用した。ブイヨン培地で35°C、20時間で振とうした試験菌の培養液を菌数が約 $10^8 / \text{ml}$ となるように希釈後、滅菌リン酸緩衝液で1000倍に希釈した菌液0.5 mlを製品ガラス面に滴下し25°Cで24時間、48時間保存後の検体の生菌数を測定した。対照試料にはシャーレに菌液を0.5 ml滴下したものを使用して同様に試験を行った。結果は表1のようになった。

【0032】

【表1】

	生菌数(検体当たり)		
	開始時	24時間後	48時間後
<i>Escherichia coli</i>	$6.8 \times 10^4$ ( $6.8 \times 10^4$ )	< 10 ( $2.6 \times 10^5$ )	< 10 ( $9.6 \times 10^3$ )
<i>Staphylococcus aureus</i>	$6.8 \times 10^4$ ( $6.8 \times 10^4$ )	< 10 ( $1.8 \times 10^5$ )	< 10 ( $8.0 \times 10^3$ )
<i>Candida albicans</i>	$6.8 \times 10^4$ ( $6.8 \times 10^4$ )	< 10 ( $1.2 \times 10^5$ )	< 10 ( $7.2 \times 10^3$ )

※ ( )内は対照試料のデータ

【0033】上記結果より明らかなようにいずれの菌体においても24時間後には完全に死滅しており、銀でイオン交換されたガラス被覆製品の抗菌効果が確認できた。

#### 【0034】実験結果2

熱膨張係数が $150 \times 10^{-7} / ^\circ \text{C}$ であるソーダライムガラスを直径24mm、厚さ2mm(端部は面取り)のステンレス鋼の片面の中心より直径10mmの部分を残してガラスライニングした後、前記塗布剤をスプレーで塗布し乾燥後 $430^\circ \text{C}$ にて2時間熱処理をした。冷却後、水洗して残存塗布剤を除去し、金属露出部分を樹脂コーティングしたもので抗菌試験を行った。

【0035】抗菌試験にはハロー試験を行った。ハロー試験とは寒天を流し込んだシャーレを用い、菌液を寒天上に塗り、その上に試料をのせる。48時間、 $27^\circ \text{C}$ で培養後、試料周囲に発生した阻止帯(ハロー)の幅を測定する試験である。試験菌として、大腸菌としてエシェリシア コリ(*Escherichia coli*)、黄色ブドウ球菌としてステフィロコクス アウレウス(*Staphylococcus aureus*)、真菌としてカンジタ アルビカンス(*Candida albicans*)を使用した。

#### 【0036】

【表2】

	阻止帯の幅(mm)
<i>Escherichia coli</i>	3.0
<i>Staphylococcus aureus</i>	2.5
<i>Candida albicans</i>	2.0

【0037】上記結果よりいずれの菌体においても阻止帯が確認された。従って、銀でイオン交換されたガラス

被覆製品の抗菌効果が確認できた。

【0038】尚、上記実施例では、塗布剤の溶媒として純水を使用した。このような純水を使用することは条件ではなく、通常の上水を使用してもよい。また、溶媒として純水のかわりにエタノール等の有機溶媒を使用してもよい。このような有機溶媒を使用した場合には、ガラス被覆層表面に油分等の汚れが付着していた場合にも塗布と同時にこれを除去することができる。

【0039】ガラス被覆層表面に油分が付着していた場合には、該部分においてはイオン交換されにくく、金属の含有量が不均一になってしまうので、通常塗布剤を塗布する前にガラス被覆層表面を洗浄するが、エタノール等の有機溶媒を予め塗布剤に混合しておくことによって、このような洗浄工程を省くことができる。

【0040】このような有機溶媒としてはエタノールの他、アセトン等の油分を溶かすことができる他の有機溶媒も適宜使用できる。但し、エタノールを使用した場合には取扱いが容易で経済的であるという利点がある。

【0041】また、上記実施例では、塗布剤に混合する金属塩として硫化銀を使用した。この他、銀、銅や錫等の抗菌性を有する金属であればよく、さらに、上記のものを二種類以上混合してもよい。

【0042】さらに、上記実施例では、塗布剤中に混合する微粉末としてアエロジルを使用した。微粉末としてはアエロジルに限定されるものではなく、アルミナ、酸化ジルコニウム等の微粉末を適宜使用することができる。

【0043】また、上記実施例では、分散剤及びイオン交換助剤としての酸化クロム、活性アルミナ、水酸化ジルコニウム、酸化ジルコニウムを塗布剤中に混合したが、これらを使用することは条件ではなく、さらには、これらのうちの一種類を使用してもよくまた二種類以上混合して使用してもよい。

【0044】さらに、上記実施例では下引きガラス層及び上引きガラス層からガラス被覆層を形成したが、単層

のガラス被覆層であってもよく、またガラス被覆層の成分等も、抗菌性を有する金属イオンと置換可能な成分を有するガラス被覆層であれば特に限定されるものではない。

【0045】また、上記実施例ではステンレス製容器の内面側や軟鋼を基材としてガラス被覆層を施工するものとしたが、基材としてはステンレスや軟鋼の他、アルミニウム、銅、セラミック、真鍮等、ガラス被覆の施工が可能なものであればすべて使用でき、さらに、容器の内

面側以外に、機械の部品等の複雑な形状の箇所にも容易に施工することができる。

【0046】

【発明の効果】叙上のように、本発明は、ガラス被覆層表面に均一かつ高濃度に抗菌性を有する金属イオンを含有させた高い抗菌性を有するガラス被覆製品を提供することができ、さらに、このようなガラス被覆の施工作業を容易且つ迅速に行うことができるという効果が得られる。

---

【手続補正書】

【提出日】平成7年4月3日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】従来、ガラスに金属イオンを含有させる方法としては、ガラスの溶融時に銀等の金属を含ませたガラスを上釉として使用してタイルやほうろく製品を製造する方法があるが、このような方法の場合には、ガラスに含有される銀の濃度が低く、抗菌効果が十分ではない

という問題が生じていた。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】また、上記実施例では、塗布剤に混合する金属塩として硫化銀を使用した。この他、銀、銅や錫等の抗菌性を有する金属の金属塩であればよく、さらに、上記のものを二種類以上混合してもよい。